

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

10/05/07  
01/28/02  
JC868 U.S. PRO

(11)Publication number : 11-097062

(43)Date of publication of application : 09.04.1999

(51)Int.CI. H01M 10/40

(21)Application number : 10-211887 (71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.1998 (72)Inventor : TSUKAMOTO HISASHI

## (54) ORGANIC ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electrolyte secondary battery having high voltage and excellent in high energy density by using gamma butyrolactone solution containing lithium borofrouride as an electrolyte for an electrolyte.

**SOLUTION:** A 2020-type button cell formed by combining one negative pole plate with a lithium-cobalt compound oxide positive pole plate, and having the outside diameter of 200 mm and the thickness of 2.0 mm is manufactured. The positive pole plate and a separator are impregnated with 1M LiBF<sub>4</sub>/gannma butyrolactone, and the electrolyte of microliter is poured in the battery. The separator is used by bonding a polypropylene-made porous film separator to the negative pole plate, polypropylene nonwoven fabric is arranged between a duraguard and the positive electrode, and suitable compression is obtained. A lithium-cobalt compound oxide/organic electrolyte secondary battery has high discharge voltage, and excellent charge and discharge reversibility is obtained by using an electrolyte excellent in resistance of oxidation.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.11.2000

[Kind of final disposal of application other than withdrawal  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application] 16.02.2001

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-97062

(43)公開日 平成11年(1999)4月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 M 10/40

識別記号

F I

H 01 M 10/40

A

Z

審査請求 有 請求項の数1 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平10-211887

(62)分割の表示 特願平1-248483の分割

(22)出願日 平成1年(1989)9月25日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町

1番地

(72)発明者 塚本 寿

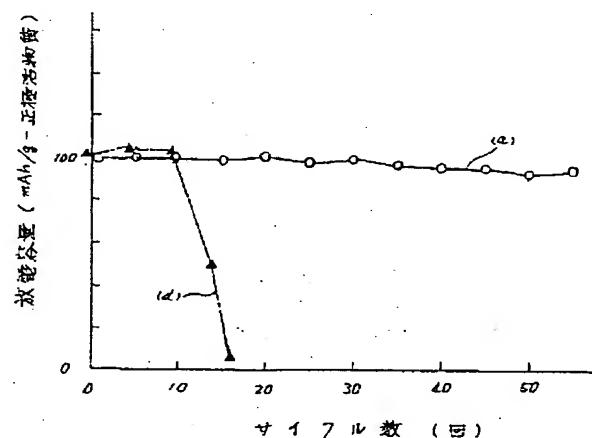
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 有機電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 高電圧、高エネルギー密度のすぐれた有機電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明になる有機電解液二次電池は、リチウムコバルト複合酸化物 ( $LiCoO_2$ ) を用いた正極と、負極 (リチウム又はリチウム合金を除く) とを有しており、ホウフッ化リチウム ( $LiBF_4$ ) を電解質として含むガムマブチロラクトン ( $\gamma$ -Butyrolactone) 溶液を電解液に用いたことを特徴とする。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を用いた正極と、負極（リチウム及びリチウム合金を除く）とを有する有機電解液二次電池において、ホウフル化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) を電解質として含むガムマブチロラクトン ( $\gamma$ -Butyrolactone) 溶液を電解液に用いたことを特徴とする有機電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 有機溶媒に電解質塩を溶解させた有機電解液は水溶液系電解液に比較して、安定な電位領域が広いので、水素発生電位よりも卑な金属と酸素発生電位よりも貴な金属とを組み合わせて、きわめて高電圧を有する電池を構成することができる。たとえば、負極活物質としては、原子量が小さくてファラデー当りの重量が軽くて、しかも、きわめて卑な電位を有する金属リチウム、または、リチウム合金が多く用いられる。また、正極活物質としては、種々の活物質が用いられているが、中でも電位が高くて、しかも、きわめて安価な二酸化マンガンが最も注目されている。

【0003】 二酸化マンガン・リチウム電池は、放電電圧が3Vと高く、その一次電池は、カメラ用などにすでに広く用いられている。また、近年、その二次電池化が精力的に進められている。この二酸化マンガン・リチウム電池には、電導度が高く、化学的および電気化学的な安定性に優れた有機電解液として、電解質の過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ ) をプロピレンカーボネイト(PC)とジメトキシエタン(DME)との混合溶媒に溶解させたものが多く用いられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 さて、発明者は、3V系の二酸化マンガン・リチウム電池よりもさらに高電圧で高エネルギー密度のリチウム二次電池を研究した。そして、正極活物質にリチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を用いた4V系の有機電解液二次電池について特に詳細に検討した。その結果、次のような問題点を見いだした。すなわち、このような高電圧の電池系では、従来、二酸化マンガン・リチウム電池に用いられていた  $\text{LiClO}_4/\text{PC-DME}$  電解液を用いると、後の実施例に示すように、充放電サイクルにともなって放電容量が急激に減少する。そして、この原因是、きわめて貴な電位を有するリチウムコバルト複合酸化物正極によって、電解液が酸化分解された結果と考えられる。したがって、リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質に用いた4V系のリチウム二次電池を実現するためには、電導度が高くて耐酸化性に優れた新しい電解液を開発する必要があることである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を用いた正極と、負極（リチウム及びリチウム合金を除く）とを有しており、ホウフル化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) を電解質として含むガムマブチロラクトン ( $\gamma$ -Butyrolactone) 溶液を電解液に用いたことを特徴とする有機電解液二次電池を提供することにより上記問題点を解決しようとするものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明のリチウムコバルト複合酸化物リチウム電池は、充放電サイクルの進行にともなう放電容量の保持特性が優れているという作用がある。これは、用いた電解液が正極による酸化分解を受けにくくことに起因するものと考えられる。すなわち、リチウムコバルト複合酸化物と、特定の電解液である  $\gamma$ -ブチロラクトンと、特定の電解質であるホウフル化リチウムとの組み合わせにより、上記の顕著な効果を奏するものである。

## 【0007】

【実施例】 以下、本発明を実施例を用いて説明する。

【0008】 正極活物質のリチウム・コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) は、下記のように合成した。すなわち、炭酸リチウムと炭酸コバルトをリチウムとコバルトとの混合比が、2:1になるように混合して900度で20時間の間、空气中で熱分解合成した。そして、熱分解生成物を精製水で超音波水洗洗浄して、300度で6時間真空乾燥した。

【0009】 正極板を次のように製作した。前記の方法で得られたリチウム・コバルト複合酸化物100重量部に対してアセチレンブラックを5重量部添加して、さらに、テフロンディスパージョンの固形分を2重量部添加して、よく混練したのち、300度で6時間真空乾燥した。そして、この混合物を0.165gづつ秤量してニッケル金網に包み込んで、径が15mmで、厚みが0.7mmのリチウム・コバルト複合酸化物正極板を作成した。

【0010】 負極板は、次のものを製作した。その形状は、厚さが約0.4mmで、径が16mmである。まず、金属リチウム板を打ち抜いて負極板(A)を製作した。

【0011】 本発明の実施例の電池を以下のように製作した。上記のリチウムコバルト複合酸化物正極板1枚に対して負極板を1枚組み合わせた、外径が20mmで厚さが2.0mmの2020形ボタン電池を製作した。電解液は、1M  $\text{LiBF}_4/\gamma$ -Butyrolactone (以下では、 $\gamma$ -BLと表記する) を正極板及び後述のセパレーターに含浸させるとともに、電池内に30マイクロリッター注液して用いた。セパレーターは、ポリプロピレン製微孔膜セパレーター (セラニーズ社製ジュラガード2400) を負極板に密着させて用いて、さらにジュラガードと正極との間にポリプロピレン不織布を配して用いて、適度な圧迫が得られるようにした。この電池を本発明の実施例の電池(a)と呼ぶ。

【0012】また、正極板に前記のリチウムコバルト複合酸化物正極板を用いて、負極板に前記の金属リチウム負極板（A）を用いた比較のための従来の電池（d）を製作した。セパレーターは、前記のジュラガード2400およびポリプロピレン不織布を用いた。電解液には、二酸化マンガン・リチウム電池に標準的に用いられている1M  $\text{LiClO}_4/\text{PC-DME}$ を用いた。

【0013】以上の電池の正極の理論容量は、40mAhであり、負極の理論容量は、（A）が240mAhである。したがって、電池は、少なくとも初期では正極制限になっている。

【0014】これらの電池を1.8mAで4.2Vまで充電して、つづいて、1.8mAで3.0Vまで放電する充放電サイクル寿命試験にかけた。その結果を図1に示す。なお、図中記号は、それぞれ下記の内容を示す。

【0015】（a）：本発明の実施例の電池  
（d）：比較のための従来の電池

同図より、従来の比較のための電池（d）は、充放電サイクルの進行にともなって急激に放電容量が低下しているのがわかる。これに比較して本発明の電池（a）は、放電容量の保持特性が優れている。

【0016】このような優れた容量の保持特性は、下記のように電解液の耐酸化性が優れていることに起因するものと考えられる。すなわち、グラッシーカーボン電極を作用極に用いて銀極を参照極に用いてアルゴンドライ

ボックス中で、電解液に1M  $\text{LiClO}_4/\text{PC-DME}$ または1M  $\text{LiBF}_4/\gamma\text{-BL}$ を用いて分極特性試験をおこなった結果、図2に示すように、 $\text{LiBF}_4/\gamma\text{-BL}$ 電解液（図中（1）で示す）は、従来の $\text{LiClO}_4/\text{PC-DME}$ 電解液（図中（2）で示す）に比較して酸化電位がきわめて高いことがわかった。したがって、この電解液は、貴な電位を示すコバルトリチウム複合酸化物正極板を用いた場合に、アノード酸化を受けにくいものと考えられる。

【0017】なお、電解液の電導度は、1M  $\text{LiBF}_4/\gamma\text{-BL}$ が7mS/cm (20°C) であって、1M  $\text{LiClO}_4/\text{PC-DME}$ の12.5mS/cmに対してやや劣っているが、電池特性に大きな影響を及ぼすほどの差ではない。

【0018】

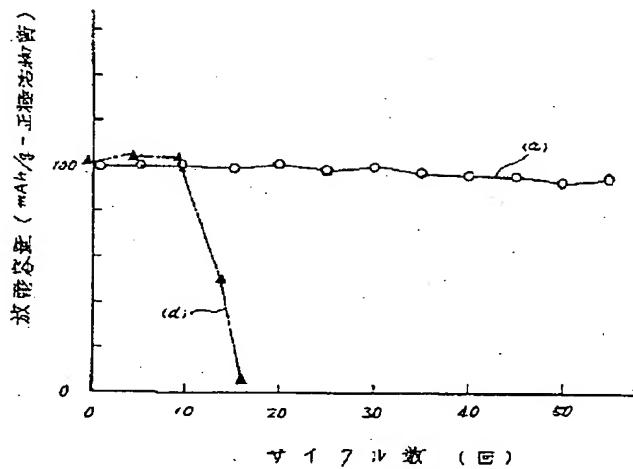
【発明の効果】以上のとく、本発明のリチウムコバルト複合酸化物・有機電解液二次電池は、従来の二酸化マンガン・リチウム電池に比較して放電電圧が約1Vも高く、しかも、耐酸化性の優れた電解液を用いることによって優れた充放電過逆性を得ることができる。すなわち、本発明の電池は、高電圧、高エネルギー密度のすぐれた有機電解液二次電池である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池及び従来の電池の充放電サイクルの進行にともなう放電容量の保持特性を示す図である。

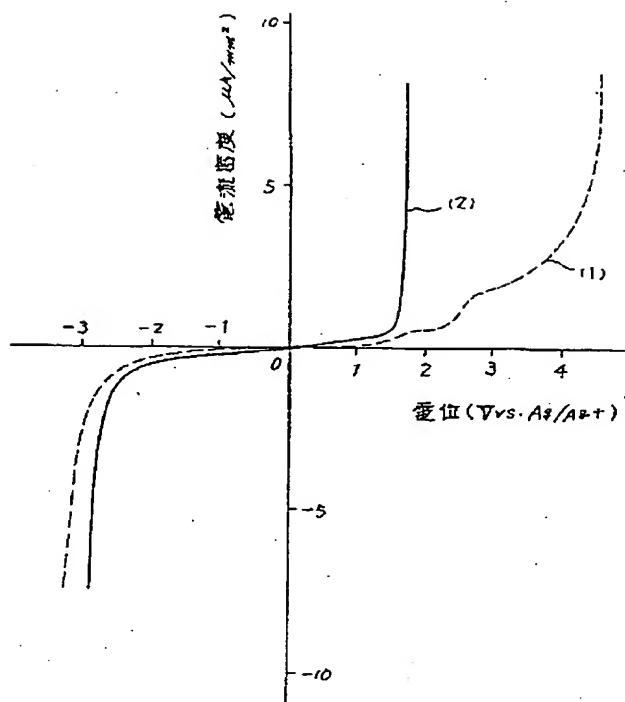
【図2】グラッシーカーボン電極を用いた電解液の分極特性試験の結果を示す図である。

【図1】



BEST AVAILABLE COPY

【図2】



BEST AVAILABLE COPY